

## High pressure crystal chemistry of arsenic and antimony chalcogenides

著者	Imafuku Masayuki
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 443, 1987. 3. 25
発行年	1987
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/4742">http://hdl.handle.net/2241/4742</a>

氏 名 (本 籍) <sup>いま</sup>今 <sup>ふく</sup>福 <sup>まさ</sup>正 <sup>ゆき</sup>幸 (福岡県)

学 位 の 種 類 理 学 博 士

学 位 記 番 号 博 甲 第 4 4 3 号

学 位 授 与 年 月 日 昭 和 62 年 3 月 25 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 5 条第 1 項該当

審 査 研 究 科 化学研究科

学 位 論 文 題 目 **High pressure crystal chemistry of arsenic and antimony chalcogenides.**  
(As, Sb のカルコゲン化合物の高圧結晶化学)

主 査 筑波大学教授 理学博士 河 薦 拓 治

副 査 筑波大学教授 理学博士 日 高 人 才

副 査 筑波大学教授 理学博士 池 田 長 生

副 査 筑波大学教授 理学博士 菊 池 修

副 査 筑波大学助教授 理学博士 岡 本 健 一

## 論 文 の 要 旨

超高压下における物質の工業的合成は、1955年米国 G.E. 社による黒鉛からのダイヤモンドの合成が最初であり、最近では窒化ホウ素の合成が行われ、また黒リンの高圧相における超伝導の出現など、新素材の開発、物性の変化の研究に圧力というパラメータの導入が盛んに行われている。

本論文は、As, Sb のカルコゲン化合物を対象とし、高温・高圧力下での As, Sb の結晶化学的挙動を相転移、結晶構造解析から解明し、併せて超高压下での in situ な構造解析法を開発し、その成果をまとめたものである。

本論文は 4 章から成り、第 1 章序論では、超高压下における物性の変化と無機物質合成の新展開を示し、As, Sb を中心としたカルコゲン化合物の高温・高圧下での結晶化学的研究の意義について述べている。第 2 章は、アンチモンの酸化物 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) の新しい高温・高圧相の合成と結晶解析の結果について述べている。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  には  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  I (立方晶系) と  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  II (斜方晶系) の 2 つの相がこれまで知られていたが、著者は 12 GPa (1 GPa  $\doteq$  1 万気圧)、1000℃ の領域で新たに  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  III および X, Y 相を合成し、温度圧力相図を作成し前二者についての単結晶データを得

ている。第3章では、§1～§4に渡ってカルコゲン化合物の高圧結晶化学へのシンクロトロン放射光の応用について詳述している。§1では、シンクロトロン放射光を利用する意義について述べている。§2では、ダイヤモンドアンビル超高压セル(DAC)を用いたエネルギー分散型X線粉末回折データの超高压下のin situ測定により、AsとSbの孤立電子対の高圧下での挙動を初めて実験的に明らかにした。§3では、 $\alpha$ -As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>、およびAsSbS<sub>3</sub>の高圧相の構造をEXAFSにより解明した。§4では、DACを用いた超高压下におけるEXAFS測定法の開発研究を行い、Fe、Co、Ni化合物への適用の有用性を示すとともに、実試料としてキューバ鉱(CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)の9.4 GPaの圧力下におけるEXAFS/XANESの解析を行い、高圧相におけるFeの配位数がこれまで信じられていた6配位ではなく、4配位であることを明らかにしている。第4章は全体を総括し、結論を述べている。

## 審 査 の 要 旨

超高压下における物質の挙動についての研究は、従来物性物理の分野で元素や単純な化合物を対象としてなされていたのみであり、本研究で著者が対象としたような複雑な物質は、これまで、ほとんど扱われていなかった。著者はこの空白の部分に注目し、綿密な実験計画の下に今回初めてSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の新しい高圧相の発見、AsとSbの孤立電子対の超高压下での挙動の解明、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>、CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の高圧相の未知の結晶構造の解析という困難な問題を解決し、多くの成果を得たものであり、これらの業績は内外から高い評価を受けている。

本研究で特に注目されることは、シンクロトロン放射光という新しい光源を、これらの種々の問題の解決に巧みに応用した点にあり、著者の研究開発能力と着眼力は高く評価される。また、その成果は、超高压下の新しいX線分析法の開発としての意義をもっている。さらに、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の状態図の作成という極めて労力を要する研究を着実に遂行し、完成したことは、著者が研究者として十分な資質を有することを示すものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。